

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 許番号

第2727505号

(45) 発行日 平成10年(1998) 3月11日

(24) 登録日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 1/04	H
C 2 1 D 6/00			C 2 1 D 6/00	B
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/08			H 0 1 F 1/08	A

発明の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-52215	(73) 特許権者	999999999 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	昭和62年(1987) 3月9日	(72) 発明者	矢島 弘一 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ ィーディーケイ株式会社内
(65) 公開番号	特開昭64-703	(72) 発明者	河本 修 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ ィーディーケイ株式会社内
(43) 公開日	昭和64年(1989) 1月5日	(74) 代理人	弁理士 石井 陽一
(31) 優先権主張番号	特願昭61-86850	合議体	
(32) 優先日	昭61(1986) 4月15日	審判長	小野 秀幸
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	審判官	三浦 均
(31) 優先権主張番号	特願昭61-94247	審判官	山田 靖
(32) 優先日	昭61(1986) 4月23日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭61-109970		
(32) 優先日	昭61(1986) 5月14日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 永久磁石およびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

1.  $\{R' \cdot a (Ce_b La_{1-b})_{1-a}\}_x$   
( $Fe_{1-z} Co_z$ )  $100-x-y-wB_y M_w$  (但し、 $R'$  はCe, Laを除き、Yを包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y < 15$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 < w \leq 10$ 、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $M$ はNb, Mo, Hf, TaおよびWの少なくとも1種) の組成をもち、高速急冷とその後の焼鈍により製造され、微結晶相あるいは微結晶相とアモルファス相との混相からなり、微結晶相の少なくとも50%以上が $0.01 \sim 3 \mu m$ 未満の範囲内の大きさである永久磁石。
2. リボン形態である特許請求の範囲第1項記載の永久磁石。
3. 特許請求の範囲第1項記載の永久磁石において、前記組成、製法および組織の粉末を圧粉した永久磁石。

2

4. 特許請求の範囲第1項記載の永久磁石において、前記組成、製法および組織のリボンを粉碎後圧粉した永久磁石。
5. 特許請求の範囲第1項記載の永久磁石において、前記組成、製法および組織の粉末を温間加工により塑性加工してなる異方性永久磁石。
6. ほぼ20kOeの低磁場で95%以上着磁可能な特許請求の範囲第1項から第5項までの何れか1項に記載の永久磁石。
7.  $20 \geq x \geq 12$ である特許請求の範囲第1項から第6項までの何れか1項に記載の永久磁石。
8.  $5.5 < x < 12$ である特許請求の範囲第1項から第6項までの何れか1項に記載の永久磁石。
9.  $5.5 < x < 10$ である特許請求の範囲第8項記載の永久磁石。

10

10.  $x$  が  $6 \leq x < 10$  である特許請求の範囲第9項に記載の永久磁石。

11.  $y$  (Bの含有量) が  $4 \leq y \leq 12$  であり、また  $w$  (Mの含有量) が  $2 \leq w \leq 10$  である特許請求の範囲第1項から第10項までのいずれか1項に記載の永久磁石。

12. 保磁力 ( $iH_c$ ) が  $7kOe$  以上である特許請求の範囲第1項から第11項までの何れか1項に記載の永久磁石。

13. ボンド磁石以外の磁石であって、最大エネルギー積 ( $BH$ )  $_{max}$  が  $8MGoe$  を超える特許請求の範囲第9項記載の永久磁石。

14.  $\{R' \cdot a (Ce_b La_{1-b})_{1-a}\}_x (Fe_{1-z} Co_z)_{100-x-y-w} ByMw$  (但し、 $R'$  はCe, Laを除き、Yを包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y < 15$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 < w \leq 10$ 、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、MはNb, Mo, Hf, TaおよびWの少なくとも1種)の組成をもち、高速急冷とその後の焼鈍により製造され、微結晶相あるいは微結晶相とアモルファス相との混相からなり、微結晶相の少なくとも50%以上が  $0.01 \sim 3 \mu m$  未満の範囲内の大きさである粉末をボンド磁石とした永久磁石。

15.  $\{R' \cdot a (Ce_b La_{1-b})_{1-a}\}_x (Fe_{1-z} Co_z)_{100-x-y-w} ByMw$  (但し、 $R'$  はCe, Laを除き、Yを包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y < 15$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 < w \leq 10$ 、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、MはNb, Mo, Hf, TaおよびWの少なくとも1種)の組成をもち、微結晶相あるいは微結晶相とアモルファス相との混相における微結晶相の少なくとも50%以上が  $0.01 \sim 3 \mu m$  未満の範囲内の大きさになるように、合金溶湯を高速急冷後に  $300 \sim 900^\circ C$  の温度範囲にて焼鈍する永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

この発明は各種電気機器等に使用される高性能磁石、特に希土類元素を含む合金系の急冷磁石およびその製法に関し、Fe-R-B系 ( $R$  はYを含む希土類元素である、以下同じ) およびFe-Co-R-B系の合金溶湯を急冷凝固させることによって優れた磁石特性を有する磁石としさらに急冷凝固後の磁石を特定条件下で焼鈍することによって、均質で安定な磁石性能を得るものである。

なお、本明細書において、 $R$  はYを包含する希土類元素のうち少なくとも1種、 $R'$  は特許請求の範囲の通り、Ce, Laを除き、Yを包含する希土類元素のうち少なくとも1種を示す。

【従来の技術】

高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積として、 $32MGoe$  のものが量産されているが、Sm, Coは原料価格が高いという欠点を有する。希土類の中で原子量の小さい希土類元素、たとえばセリウムやプラセオジウム、ネオジウムはサマリウム

よりも豊富にあり、価格が安い。又Feは安価である。

そこで、近年Nd-Fe-B系磁石が開発され、特開昭59-46008号公報では、焼結磁石が、また特開昭60-9852号公報では、高速急冷法によるものが述べられている。

焼結法による磁石では、従来のSm-Co系の粉末冶金プロセスを適用出来るものの、酸化しやすいNd-Fe系合金インゴットを  $2 \sim 10 \mu m$  程度に微粉末化する工程を有するため、取り扱いが難しいこと、あるいは粉末冶金プロセスは工程数が多い (溶解→鑄造→インゴット粗粉碎→微粉碎→プレス→焼結→磁石) ため安価な原料を用いるという特徴を生かせない面があった。

一方高速急冷法による磁石では工程が簡素化され (溶解→高速急冷→粗粉碎→冷間プレス (温間プレス) →磁石) かつ微粉末化工程を必要としないという利点がある。しかしながら、高速急冷法による磁石を工業材料となすためには一層の高保磁力化、高エネルギー積化、低コスト化および着磁特性の改良等が望まれていた。

希土類-鉄-ホウ素永久磁石の諸特性の中で保磁力は温度に鋭敏であり、希土類コバルト永久磁石の保磁力 ( $iH_c$ ) の温度係数が  $0.15\%/^\circ C$  であるのに対して、希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料の保磁力 ( $iH_c$ ) の温度係数は  $0.6 \sim 0.7\%/^\circ C$  と4倍以上高いという問題点があった。したがって、希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は温度上昇に伴って減磁する危険が大きく、磁気回路上での限定された設計を余儀なくされていた。さらには、例えば、熱帯で使用する自動車のエンジンルーム内の部品用永久磁石としては、使用不可能であった。希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は保磁力の温度係数が大きいところに実用上の問題があることは従来より知られており、保磁力の絶対値が大きい磁石の出現が望まれていた (日経ニューマテリアル、1986、4-28 (No. 9) 第80頁)。

R-B-Fe合金に液体急冷法により高い保磁力  $iH_c$  とエネルギー積を具備させることを提案する特開昭60-9852号公報の組成は、希土類元素R (Nd, Pr) = 10%以上、B = 0.5~10%、残部Feからなるものが特許請求の範囲に記載されている。従来R-B-Fe合金の優れた磁石特性はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相化合物によるものと説明されており、そのため焼結法、高速急冷法共に磁石特性を改良するための多くの提案 (特開昭59-89401, 60-144906, 61-579749, 57-141901, 61-73861号公報) はこの化合物に該当する組成の近傍、すなわち、R = 12~17%、B = 5~8%の範囲の合金の実験に基づいている。希土類元素は高価であるため、その含有量を低下させることが望まれるが、希土類元素の含有量が12%未満になると、保磁力  $iH_c$  が急激に劣化するという問題があり特開昭60-9852号ではR = 10%となると  $iH_c$  は  $6kOe$  以下になる事が示されている。すなわち、R-B-Fe系合金において希土類元素の含有量が12%未満になると、保磁力  $iH_c$  が劣化するとの事実があったのであるが、かかる組成範囲において保磁力  $iH_c$  の劣化を防止するように組成ならびに組織を設計

する方法は従来知られていなかった。

焼結法と高速急冷法においては、基本的にNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物を用いているが、応用物理第55巻、第2号(1986)頁121に示される如く、上記磁石は単なる製法の違いだけではなく両磁石は合金組織と保磁力発生機構の観点から全く異なったタイプの磁石である。すなわち焼結磁石は結晶粒径が約10μmであり、従来のSm-Co系磁石で言えば、逆磁区の核発生が保磁力を決めるSmCo<sub>5</sub>型磁石のようなニュークリエーション型であり、一方高速急冷磁石は0.01~1μmの微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ極めて微細な組織により磁壁のピン止めが保磁力を決定するSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>型磁石のようなピンニング型磁石である。それゆえ、特性向上のための両磁石へのアプローチの考え方としては保磁力発生機構が十分異なる事を考慮して検討する必要があった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は平衡相とともに、非平衡相を比較的容易に作製可能である高速急冷法に着目し、Fe(Co)-R-B系に対して種々の元素を添加することを検討した結果、Nb等の添加により、R含有量が12原子%未満の組成領域で、等方性であっても高HcJ、高エネルギー積を示し、実用に適した高性能磁石を提供しうる事を見出したものである。この発明は高速急冷法とその後の焼鈍で得られるものであり、焼結法においては実現出来ないものである。また12%R以上においても、高速急冷法による保磁力を改良するものである。

さらに本発明はNb, Mo, Hf, Ta及びW等の添加元素を用い、高速急冷および焼鈍することにより着磁特性および耐食性が良好な磁石合金を提供するものである。またこの発明はその磁石の性能をさらに安定に得るための方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、 $\{R' \cdot (Ce_bLa_{1-b})_{1-a}\} \times (Fe_{1-x}Co_x)_{100-x-y-w}ByMw$  (但し、R'はCe, Laを除き、Yを包含する希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y < 15$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 < w \leq 10$ 、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、MはNb, Mo, Hf, TaおよびWの少なくとも1種)の組成をもち、

高速急冷とその後の焼鈍により製造され、

微結晶相あるいは微結晶相とアモルファス相との混相からなり、微結晶相の少なくとも50%以上が0.01~3μm未満の範囲内の大きさである永久磁石である。

なお、特開昭60-9852号公報には、MとしてZrを用いる旨が開示されているが、Zrはその融点が1852℃と低く、合金化の際に溶融したとき、蒸発しやすく、組成コントロールが困難である。これに対して、Nb, Mo, Hf, Ta, Wは、その融点がそれぞれ2467℃、2617℃、2227℃、2977℃、3380℃と高く、上記のような問題がない。

本発明の磁石は、前記の組成のFe-R-BおよびFe-Co-R-Bからなる系の合金溶湯をいわゆる液体急冷法によって高速で冷却凝固させたものである。この液体急

冷法は、水冷等により冷却された金属製の回転体の表面に、ノズルから溶湯を射出して高速で急冷凝固させ、リボン状の材料を得る方法であり、ディスク法、単ロール法(片ロール法)、双ロール法等があるが、この発明の場合には片ロール法、すなわち1個の回転ロールの周面上に溶湯を射出する方法が最も適当である。片ロール法でこの発明の磁石を得る場合、水冷回転ロールの周速度は、2m/sec~100m/secの範囲内とすることが望ましい。その理由は、ロール周速度が2m/sec未満の場合および100m/secを超える場合のいずれにおいても保磁力iHcが低くなるからである。高保磁力、高エネルギー積を得るためにはロール周速度を5~30m/secとする事が望ましい。このようにロール周速度2~100m/secにて片ロール法で前記組成の合金溶湯を急冷凝固させることによって、保磁力iHcが、3000~200000e、磁化σが80~150emu/grの磁石が得られる。このように溶湯から直接急冷凝固させれば、非晶質もしくは極めて微細な結晶質の組織が得られ、その結果上述のように磁石特性が優れた磁石が得られるのである。

急冷後の組織は急冷条件により異なるが、アモルファスあるいは微結晶又はその混合組織からなるが、焼鈍により、その微結晶又はアモルファスと微結晶からなる組織およびサイズをさらにコントロール出来、より高い高特性が得られる。微結晶相としては、少くとも50%以上が、0.01~3μm未満好ましくは0.01~1μm未満の範囲内の大きさである時、高特性が得られる。アモルファス相を含まない組織からなる時高特性が得られる。

液体急冷法によって急冷凝固された磁石を、不活性雰囲気もしくは真空中において300~900℃の温度範囲にて0.001~50時間焼鈍する。このような焼鈍熱処理を施すことによって、この発明で対象とする成分の急冷磁石では、急冷条件によって諸特性が敏感でなくなり、安定した特性が容易に得られる。ここで焼鈍温度は、300℃未満では焼鈍の効果はなく、900℃を超える場合には、保磁力iHcが急激に低下する。また焼鈍時間が0.001時間未満では焼鈍の効果がなく、50時間を越えてもそれ以上特性は向上せず、経済的に不利となるだけである。したがって焼鈍条件は前述のように規定した。また、上記焼鈍中に、磁場中処理を行なうことにより磁石特性を向上させることができる。得られたリボン状の磁石を、好ましくは30~500μmの粒径に粉碎して、冷間プレス又は温間プレスする事により高密度のバルク体磁石となす事が出来る。

さらに本発明に係る永久磁石は、液体急冷法の他に粉末結合法、すなわち液体急冷法により得たリボンまたは粉末をさらに焼鈍処理および粉碎した後に、樹脂等で結合してボンディッド磁石とする事が出来る。

従来の高速急冷法により得られたリボン状の磁石あるいは、それを粉碎後バルク体となした磁石およびボンディッド磁石は特開昭59-211549号公報に示される如く知

られている。しかし従来の磁石はJ. A. P60 (10), vol15 (1986) 3685頁に示される如く飽和磁化まで着磁させるためには、40kOe以上の110kOeにもおよぶ着磁磁場が必要であり、通常の電磁石である15~20kOeで飽和着磁可能な磁石が望まれていた。本発明におけるNb等を含む磁石合金は15~20kOeで十分着磁可能であるという利点を有し、そのため15~20kOeでの着磁後の特性は大巾に改良される。

なお、これに対し、従来の磁石、例えばFe-13.5Nb-5Bでは25~30kOe程度にならないと十分な着磁はできない。

又液体急冷法により得られたリボン状の本磁石を直接もしくは粉碎した後に塑性加工等を用いて高密度かつ異方性化する事により約2~3倍の磁石特性の向上が見られる。

この塑性加工時の温度・時間条件は、焼鈍に関して説明した微結晶相が得られ、粗粒化を妨げるように選択する必要がある。この点に関し、本発明におけるNb等の添加元素Mは結晶成長を抑制し、高温、長時間でも保磁力を劣化させず高い保磁力が得られるため温間塑性加工条件を改善するという利点を有している。

塑性加工法はホットプレス、押出し、圧延、スウェージ、鍛造などにより行なわれる。ホットプレスの条件は550~1100℃、200~2500kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。特性上はホットプレス、押出加工が好ましい。ホットプレスは一次プレスだけでもよいが、さらに2次プレスを行うと、良好な磁石特性が得られる。

又押出し成形の場合550~1100℃、400~12000kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。

さらにこのように異方性化された磁石もボンディッド磁石として使用される。

次にこの発明における成分限定理由について説明すると、希土類元素の量xの値が、5.5未満では保磁力iHcが低下する傾向があり、xの値が20を越えれば磁化の値が小さくなる。又CeとLaの複合添加の合計が20%を越えて添加されると最大エネルギー積が低下するので、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ とした。又Smメタルも、異方性化定数を低下させるのでxの20%以下に押さえた方がよい。Bの量yの値は、2未満では保磁力iHcが小さく、15以上ではBrが低下する。CoでFeを置換することで磁気性能が改善しかつキューリー温度も改良されるが、置換量zは0.7を越えると保磁力の低下をまねく。

Nb, Mo, Hf, Ta及びWの少なくとも1種のM元素の量wが10を越えると磁化の急激な減少をまねく。またiHcの増加のためには0.1以上のwが好ましく、耐食性を上昇させるためには0.5以上、より好ましくは1以上が良好である。M元素を2種以上複合添加すると、単独添加の場合よりも保磁力iHc向上効果が大きい。なお複合添加の場合の添加量上限は10%である。

Bの50%以下をSi, C, Ga, Al, P, N, Ce, S等で置換しても

B単独と同様な効果を有する。

yは2~15未満の範囲、zは0~0.7の範囲、wは0を含まず~10の範囲とする必要がある。なお、高保磁力を得るための好ましい領域としてxは12~20より好ましくは12~15、yは2~15未満、より好ましくは4~12さらに好ましくは4~10、zは0~0.7より好ましくは0~0.6、wは0.1~10より好ましくは2~10の範囲である。

又等方性で高エネルギー積を得るための好ましい領域はxは12未満より好ましくは、10未満、yは2~15未満より好ましくは4~12、さらに好ましくは4~10の範囲、zは0~0.7より好ましくは0~0.6、wは0を含まず~10より好ましくは2~10の範囲である。

又等方性で着磁特性が良く高エネルギー積を得るための好ましい領域はxは6~12より好ましくは、6~10未満、yは2~15未満より好ましくは4~12さらに好ましくは4~10の範囲、zは0~0.7、より好ましくは0~0.6、wは0を含まず~10より好ましくは、2~10の範囲である。

又異方性で高エネルギー積を得るため好ましい領域はxは6~12より好ましくは6~10未満、yは2~15未満より好ましくは4~12さらに好ましくは4~10、zは0~0.7より好ましくは0~0.6、wは0を含まず~10より好ましくは2~10の範囲である。

【作用】

第1図にM添加の作用を示す。図には実施例1に示すような方法で得られたリボン薄帯の保磁力iHcおよび実施例2で示すようなホットプレス法で得られた最大エネルギー積(BH)maxを示す。

また、組成としては、A:R-8B-残部鉄(比較例)およびB:R-8B-(3~6)Nb-残部鉄(本発明)、但しRはNdの例を示す。

この図からわかるように、Mの添加は約10原子%Nd以上では特に高保磁力化に寄与した低コスト化が可能な約10原子%Nd未満では特に最大エネルギー積(BH)maxの向上に寄与する事がわかる。またMは保磁力向上に対する寄与も大きい。このような傾向は他の添加元素を用いた場合もほぼ同様な傾向を示す。

上述のような高保磁力化の原因としては、R含有量が12原子%以下、特に10原子%未満の場合は従来のR-Fe-B磁石に見られるような安定な正方晶R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物を使用する保磁力機構ではなく、高速急冷法により過飽和にM元素が固溶した準安定なR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を主相とした微細組織が原因となる。通常Mは約2at%までは安定に高温で固溶しうるが、2at%以上固溶するためには高速急冷法を用いなければ不可能であり、準安定に存在することX線回折の結果からも推察される。

9Nd-3.5Nb-8B-残部鉄である組成を有する合金を10m/秒で高速急冷後700℃10分間時効処理を施した磁石のX線回折図から、殆んどR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相からなることがわかつ

た。同組成の鑄造インゴットを作成後、1150℃ 4時間均質化処理後のX線回折図からは、明らかに急冷磁石の回折パターンが異なり主相がRFe<sub>7</sub>相で構成されている。

それゆえ、添加元素Mは低R組成でもR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を安定化するが、この作用は高速急冷法においてのみ得られるものであり、焼結磁石ではこのような効果はない。

$R_xM_y(Fe, Co) 1-x-y-w$ で表現すれば、 $2 \leq w \leq 10$ 、 $5.5 \leq x < 12$ 好ましくは $6 \leq x \leq 10$ 、 $4 \leq y < 12$ 好ましくは $4 \leq y \leq 10$ なる時上記作用影響が大である。又、添加元素Mはピンニングサイトのための境界相として働く副相を生成し、強化する働きをもつと考えられる。さらに、 $\alpha$ -Feおよび他の相も一部副相として存在することができる。又 $\alpha$ -Feおよび他の相も一部副相として存在することが出来る。

R含有量が10原子%以上特に12原子%以上の場合、保磁力発生機構は従来のR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型相によるが、Mが結晶異方性定数を上昇させる効果により保磁力が向上すると考えられる。又本発明による磁石は先に述べた如く着磁磁場が低くてすみかつ量産安定性に優れた磁石である。

#### 実施例 1

$R_x(Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}B_yM_w$ なる組成を有する合金をアーク溶解により作製した。得られた合金を溶湯急冷法を用いて薄帯化した。10~80m/秒で回転するロール表面に石英ノズルを介して溶湯合金をアルゴンガス圧で射出冷却して非晶質あるいは微結晶質から成る薄帯を得た。

この薄帯にアルゴンガス雰囲気中550~900℃の温度範囲で時効処理を施した。得られた最高の磁気特性を第1表に示す。

第1表より、Mの添加により、iHcと(BH)<sub>max</sub>の高い磁石が得られることがわかる。

第 1 表

No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
本発明 1	10.5Nd-5B-4Nb-bal Fe	8.5	16.0	14.5
本発明 2	10.5Nd-5B-2Nb-bal Fe	8.3	13.1	13.1
本発明 3	13Nd-6B-2Nb-bal Fe	8.1	18.5	13.4
本発明 4	10.5Nd-5B-4Nb-10Co-bal Fe	8.4	15.1	14.4
本発明 5	10.5Nd-5B-2Nb-10Co-bal Fe	8.3	12.8	13.0
本発明 6	13Nd-6B-2Nb-12Co-bal Fe	8.0	17.2	13.3
本発明 7	8Nd-2.5Pr-5B-4Nb-bal Fe	8.4	16.5	14.3
本発明 8	8Nd-2.5Pr-5.5B-4Nb-10Co-bal Fe	8.3	15.3	14.5
本発明 9	10.5Nd-5B-6Nb-bal Fe	8.2	17.0	13.5

No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
本発明 10	10.5Nd-7B-3.5Nb-7Co-bal Fe	8.3	14.0	13.7
本発明 11	11Nd-6B-2Nb-2Ta-bal Fe	8.3	14.9	14.0
本発明 12	10.5Nd-6B-2Nb-1Mo-bal Fe	8.5	16.4	14.3
本発明 13	9Nd-1.5Pr-6B-2.5Nb-1W-bal Fe	8.5	14.7	14.1
本発明 14	10Nd-1Pr-6B-10Co-2Nb-2Ta-bal Fe	8.4	14.8	13.9
比較例 15	10.5Nd-5B-bal Fe	8.4	4.1	7.5
比較例 16	13Nd-6B-bal Fe	8.0	12.0	12.1
比較例 17	10.5Nd-5B-10Co-bal Fe	8.2	3.7	7.0
比較例 18	13Nd-6B-10Co-bal Fe	8.1	11.5	11.8

20 本発明の資料のNo1~14および比較例No. 15~18の磁石を40℃、90%の湿度の雰囲気中で100時間放置したところ、No. 15~18の試料には0.1~1mmの錆が発生したが、本発明の試料には殆んど認められなかった。これよりMの添加は耐食性も改良している事がわかる。

#### 実施例 2

実施例 1と同様に $R_x(Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}B_yM_w$ なる合金を作成した。得られた最高の磁気特性を第2表に示す。

第 2 表

No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
本発明 1	10.5Nd-5B-2Mo-bal Fe	8.3	12.1	13.9
// 2	10.5Nd-5B-4Mo-bal Fe	7.9	12.6	13.0
// 3	13Nd-6B-2Mo-bal Fe	7.8	15.6	12.9
// 4	10.5Nd-5B-2Hf-bal Fe	8.3	12.8	13.1
// 5	10.5Nd-5B-4Hf-bal Fe	8.4	14.0	14.1
// 6	13Nd-6B-2Hf-bal Fe	8.0	16.5	13.4
// 7	10.5Nd-5B-2Ta-bal Fe	8.4	13.0	14.1
// 8	10.5Nd-5B-4Ta-bal Fe	8.1	14.1	13.5
// 9	13Nd-6B-2Ta-bal Fe	8.0	16.7	13.4

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
//	10	10.5Nd-5B-2W-bal Fe	8.3	12.2	13.8
//	11	10.5Nd-5B-4W-bal Fe	8.0	12.7	13.1
//	12	13Nd-6B-2W-bal Fe	7.9	15.7	12.8
//	13	8Nd-2.5Pr-5B-2Mo-bal Fe	8.3	12.2	13.8
//	14	8Nd-2.5Pr-5B-2Hf-bal Fe	8.2	12.9	13.0
//	15	8Nd-2.5Pr-5B-2Ta-bal Fe	8.3	13.1	14.0
//	16	8Nd-2.5Pr-5B-2W-bal Fe	8.2	12.3	13.9
//	17	10.5Nd-5B-2Mo-7Co-bal Fe	8.3	12.0	13.8
//	18	10.5Nd-5B-4Mo-10Co-bal Fe	7.9	12.5	13.1
//	19	13Nd-6B-2Mo-13Co-bal Fe	7.9	15.5	12.8
//	20	10.5Nd-5B-2Hf-7Co-bal Fe	8.4	12.7	13.2
//	21	10.5Nd-5B-4Hf-10Co-bal Fe	8.4	14.0	14.0
//	22	13Nd-6B-2Hf-13Co-bal Fe	8.0	16.4	13.3
//	23	10.5Nd-5B-2Ta-7Co-bal Fe	8.4	13.1	14.0
//	24	10.5Nd-5B-4Ta-10Co-bal Fe	8.2	13.9	13.3
//	25	13Nd-6B-2Ta-13Co-bal Fe	8.0	16.8	13.4
//	26	10.5Nd-5B-2W-7Co-bal Fe	8.3	12.4	13.7
//	27	10.5Nd-5B-4W-10Co-bal Fe	8.0	12.8	13.0
//	28	13Nd-6B-2W-13Co-bal Fe	8.0	15.8	12.9
//	29	8Nd-2.5Pr-5B-2Mo-bal Fe	8.3	12.3	13.8
//	30	8Nd-2.5Pr-5B-2Hf-bal Fe	8.2	12.8	12.9
//	31	8Nd-2.5Pr-5B-2Ta-bal Fe	8.4	13.0	14.1
//	32	8Nd-2.5Pr-5B-2W-bal Fe	8.2	12.2	13.8
比較例	33	10.5Nd-5B-bal Fe	8.4	4.1	7.5
//	34	13Nd-6B-bal Fe	8.0	10.5	11.9

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
//	35	10.5Nd-5B-10Co-bal Fe	8.2	3.7	7.0
//	36	13Nd-6B-10Co-bal Fe	8.0	10.4	11.8

第2表から、Mo, Hf, Ta, Wの一種以上の添加により無添加合金より高特性が得られることがわかる。又、本発明の試料と比較例の試料 (No. 33~36) を40℃、90%の湿度の雰囲気中で100時間放置したところ、比較例の試料には、0.1~1mmの錆が発生したが、本発明の試料にはあまり認められなかった。これより本発明の試料は耐食性も良好である事がわかる。

#### 実施例3

第3表に示すような組成を有する合金が、得られるように原料を配合し、高周波加熱によってこれらの原料を溶解し、アルゴン雰囲気中にて周速40m/secで回転している銅ロールに石英ノズルから溶湯を噴出し、厚さ約20μm、幅5mmのリボンを得た。次いでリボンを50~200μm程度の粒径の粒子に粉砕した。サンプルNo. 2, 7, 12~14, 18, 19で得られた粉末を用いてアルゴン雰囲気内にて約700℃、加圧力700kg/cm<sup>2</sup>、10分間の条件で第1次のホットプレスによる加工を行なって、20×20×20mmの寸法の間中成形体を得た。

次にこれを用いて、圧力方向に直角な方向がフリーな型で、第2次のホットプレスによる塑性加工を行ない異方性磁石とした。ホットプレス条件は時間7分、40分、加圧力900kg/cm<sup>2</sup>、温度は720℃であった、第2次のプレス加工により (加圧方向に) 50~70%の加工を施した。リボンの磁石特性及びNo. 2, 7, 12~14, 18, 19については、第2次のプレス加工後の磁石特性を第4表に示す。

第3表

	No.	組成(原子百分率)
本発明	1	10.5Nd-5B-4Nb-bal Fe
本発明	2	13Nd-6B-3Nb-bal Fe
本発明	3	10.5Nd-5B-3Nb-10Co-bal Fe
本発明	4	8Nd-2.5Pr-5B-4Nb-bal Fe
本発明	5	10.5Nd-7B-3.5Nb-7Co-bal Fe
本発明	6	10.5Nd-5B-4Mo-bal Fe
本発明	7	12Nd-1Pr-6B-2Hf-bal Fe
本発明	8	10.5Nd-5B-4Ta-bal Fe
本発明	9	9Nd-1.5Pr-5B-3W-bal Fe
本発明	10	9Nd-2Pr-6B-10Co-2Nb-2Ta-bal Fe
本発明	11	9Nd-1Pr-1La-6B-10Co-3Mo-bal Fe
本発明	12	12Nd-0.5Ce-1.0Pr-6B-3Nb-bal Fe
本発明	13	13.5Nd-0.5La-5.5B-2.5Nb-1Mo-bal Fe
本発明	14	15Nd-2Pr-6B-3Nb-3Co-bal Fe

	No	組成(原子百分率)
比較例	15	10.5Nd-6B-bal Fe
比較例	16	13Nd-6B-bal Fe
比較例	17	10.5Nd-5B-10Co-bal Fe

	No	組成(原子百分率)
比較例	18	14Nd-2Pr-6B-bal Fe
比較例	19	14Nd-5B-30D-bal Fe

第 4 表

	No	リボン特性			2次H・P後(加圧7分)			2次H・P後(加圧40分)		
		iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
本発明	1	16.0	8.5	14.5						
本発明	2	19.0	8.1	13.2	18.8	12.2	34.5	18.7	12.3	34.7
本発明	3	14.5	8.3	13.7						
本発明	4	16.5	8.4	14.3						
本発明	5	14.2	8.4	14.4						
本発明	6	12.6	7.9	13.0						
本発明	7	16.5	8.0	13.4	16.3	12.0	34.4	16.2	12.3	34.5
本発明	8	14.1	8.2	13.5						
本発明	9	15.0	8.1	13.4						
本発明	10	14.8	8.4	13.9						
本発明	11	12.6	8.2	12.7						
本発明	12	19.5	8.0	13.4	19.3	12.1	33.5	19.3	12.2	33.5
本発明	13	22.8	7.9	12.8	22.5	11.8	32.8	22.4	11.8	32.9
本発明	14	25.0	7.3	12.0	24.6	10.8	27.5	24.4	11.0	28.0
比較例	15	4.3	8.4	7.5						
比較例	16	12.0	8.0	12.1						
比較例	17	3.7	8.2	7.0						
比較例	18	14.0	7.6	12.2	10.5	11.4	29.5	7.0	11.5	23.5
比較例	19	11.5	7.8	12.6	9.0	11.6	28.0	6.2	11.6	22.1

上表より本発明の組成No. 2, 7, 12~14, 18, 19の組成において、温間塑性加工後のM添加合金の磁石特性は著しく上昇し、特にiHcの向上およびiHcの維持に寄与があることがわかる。

## 実施例4

$Nd_x(Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}ByMw$ なる組成を有する合金について実施例1と同様の処理を行なった結果を第5表に示す。

第 5 表

	No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
本発明	1	9Nd-5B-3.5Nb-bal Fe	8.8	16.3	16.4
本発明	2	9Nd-5B-3.5Nb-12Co-bal Fe	8.9	16.4	16.6
本発明	3	9Nd-8.5B-4Nb-bal Fe	8.6	15.0	16.4
本発明	4	8Nd-5B-3Nb-bal Fe	9.0	15.8	16.9
本発明	5	8Nd-5B-3Nb-16Co-bal Fe	9.0	15.9	17.1

	No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
本発明	6	7.5Nd-9B-4.5Nb-bal Fe	8.5	11.0	15.3
本発明	7	7.5Nd-5B-3.5Nb-bal Fe	9.7	15.2	18.8
本発明	8	7.5Nd-5B-3.5Nb-12Co-bal Fe	9.9	15.3	19.3
本発明	9	9.5Nd-6.5B-4Mo-bal Fe	8.7	13.2	15.7
本発明	10	9.5Nd-6.5B-4W-bal Fe	8.7	13.3	15.9
本発明	11	7.5Nd-8.5B-4Ta-bal Fe	8.6	11.5	15.7
本発明	12	7.5Nd-8.5B-4Hf-bal Fe	8.8	12.0	15.8
比較例	13	8Nd-5B-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	14	8Nd-5B-15Co-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	15	9Nd-7B-bal Fe	8.9	4.4	7.5

## 実施例5

50 第6表に組成を示す合金を実施例1と同様にして得

た。

得られたリボンの磁気特性を第7表に示す。  
第6表

	No	組成(原子百分率)
本発明	1	8Nd-1Pr-5B-3.5Nb-bal Fe
本発明	2	7.5Nd-1.5La-5B-3Hf-bal Fe
本発明	3	9.5Nd-7B-3.5Nb-bal Fe
本発明	4	8.5Nd-1.2La-5B-3Mo-bal Fe
本発明	5	9Nd-5B-3W-bal Fe
本発明	6	7.5Nd-8B-4Nd-bal Fe
本発明	7	8Nd-0.5Dy-5.5B-3Ta-15Co-bal Fe
本発明	8	7.5Nd-1.5La-5.5B-3Hf-10Co-bal Fe
比較例	9	5.5Nd-10B-bal Fe
比較例	10	8Nd-5B-bal Fe
比較例	11	8Nd-5B-12Co-bal Fe
比較例	12	8Nd-8B-bal Fe

第7表

	No	リボン特性		
		iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
本発明	1	16.3	8.8	16.4
本発明	2	15.5	9.3	16.8
本発明	3	12.7	8.6	16.0
本発明	4	15.2	9.1	16.5
本発明	5	15.5	9.2	16.6
本発明	6	10.3	8.6	16.6
本発明	7	15.4	9.4	17.0

第8表

	No	組成	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	$\frac{Br_{18K}}{Br_{40K}}$ (%)
本発明	1	10.5Nd-6B-4Nb-10Co-bal Fe	8.4	14.1	14.4	0.97
本発明	2	10.5Nd-6B-4Hf-bal Fe	8.3	12.8	13.1	0.96
本発明	3	9Nd-6.5B-3.5Nb-bal Fe	8.8	11.5	16.4	0.98
本発明	4	9Nd-8B-4Ta-7Co-bal Fe	8.7	11.0	15.8	0.98
比較例	5	13.5Nd-6B-bal Fe	7.8	12.0	12.5	0.92

第8表より本系合金は着磁が容易である事がわかる。

#### 実施例7

下記の第9表に示される組成を有する薄帯を約100μmに粉碎し熱硬化性樹脂と混合プレス成形し、密度約6g/ccのボンド磁石を得た。40kOeのパルス着磁を施し測定した結果を第9表に示す。

第9表

	No	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
本発明	1	9.5Nd-6B-4Nb-bal Fe	6.8	12.5	9.6
本発明	2	7.5Nd-9B-10Co-4Nb-bal Fe	6.7	9.5	9.3
比較例	3	9.5Nd-8B-bal Fe	5.7	5.0	5.7

	No	リボン特性		
		iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
本発明	8	15.5	9.3	16.8
比較例	9	3.2	11.6	6.3
比較例	10	4.7	9.0	8.0
比較例	11	4.7	9.0	7.9
比較例	12	4.5	8.9	7.5

#### 10 実施例6

実施例1と同様な方法で第8表に示す組成の合金を作成した。

この試料を振動式磁力計を用いまず18kOeで着磁測定し、次に40kOeでパルス着磁後測定したものを比較した。その値をBr<sub>18K</sub>/Br<sub>40K</sub>(%)で示す。

なお表中の値は40kOeでパルス着磁した試料の値である。



	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
比較例	4	7.5Nd-8.5B-bal Fe	4.5	3.4	2.3
比較例	5	13.5Nd-5B-bal Fe	6.0	13.0	6.8

又本発明のNo. 1～2の磁石は18kOeでの着磁が40kOeで

$$\frac{dB_r}{dT} = 0.14\% / ^\circ\text{C}, \quad \frac{d i H_c}{dT} = 0.41\% / ^\circ\text{C}$$

であった。

#### 【発明の効果】

以上の説明、特に実施例から明らかなように、本発明により、M元素を添加することにより、R, Fe, B含有量がほぼ同一の系のM元素無添加磁石と比較して、添加量にもよるが、1.5倍以上の保磁力iHcが達成される。よって、R-B-Fe合金磁石の保磁力iHcの温度特性が優れないという欠点があるにせよ、かかる欠点を補って余りある高い保磁力iHc向上が達成され、そして実用性ある永久磁石が提供された。

また、本発明の磁石の組織は、焼鈍により適切に結晶粒径を制御することにより一層高い保磁力iHcを発揮できるものであるから、単に液体急冷法の製法だけではなく、結晶粒径制御をするように条件を選択すればホット

のパルス着磁と比べ97%以上と良好であった。さらにNo. 1～2の試料についてiHcおよびBrの温度係数を20℃～110℃にわたって測定した所、 $dB_r/dT = 0.08 \sim 0.11\% / ^\circ\text{C}$ 、 $d i H_c/dT = 0.34 \sim 0.40\% / ^\circ\text{C}$ と良好な値を示した。

又比較例のNo. 5の試料の18kOeでの着磁は92%であった。さらに比較例のBr, iHcの温度特性(20～110℃)を調べた所

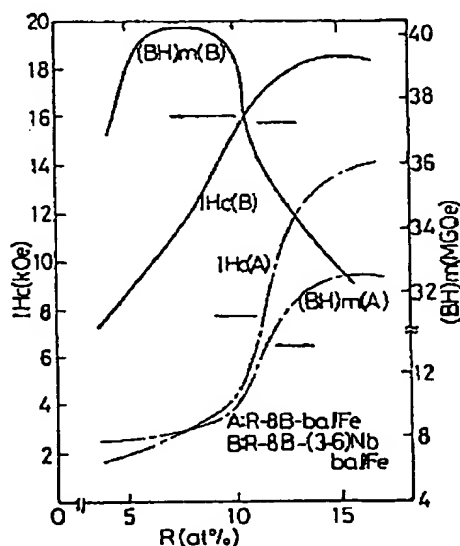
プレス法等の温間加工も製法として採用できる。このホットプレス法において、M元素の添加の作用により、温度・時間条件の結晶成長に対する敏感性が緩和されるため、本磁石は製造しやすいとの利点がある。また極めて着磁特性に優れた磁石であるという特徴がある。

さらに、特筆すべき点として、希土類元素Rの含有量が10%未満においても、希土類元素Rの含有量10%以上の場合と遜色ない磁石特性が得られる。よって、本発明により、低コストでありかつ保磁力およびエネルギー積の高い磁石が提供されたこととなり、当該分野における本発明の意義は大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図は希土類元素含有量およびNbが磁石特性に及ぼす影響を説明するグラフである。

【第1図】



## フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願昭61-109971  
(32) 優先日 昭61(1986) 5月14日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願昭61-109972  
(32) 優先日 昭61(1986) 5月14日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願昭61-111087  
(32) 優先日 昭61(1986) 5月15日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願昭62-23509  
(32) 優先日 昭62(1987) 2月5日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

審判番号 平7-24798  
(72) 発明者 米山 哲人  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ  
ィーディーケイ株式会社内

(56) 参考文献 特開 昭60-9852 (J P, A)  
特開 昭60-189901 (J P, A)  
特開 昭61-174364 (J P, A)  
特開 昭60-254708 (J P, A)